

学校编码: 10384

分类号____密级____

学 号: 200436006

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金属苯及其相关化合物的合成、表征
和反应性研究

Synthesis, Characterization and Reactivity of Metallabenzenes
and Relative Compounds

冯 力

指导教师姓名: 夏海平 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2007 年 7 月

论文答辩时间: 2007 年 7 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在 年解密后适用本书授权。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

摘 要	错误! 未定义书签。
第一章 绪论	错误! 未定义书签。
1.1 “金属苯”研究进展	错误! 未定义书签。
1.1.1 “金属苯”简介	错误! 未定义书签。
1.1.2 “金属苯”反应性研究	错误! 未定义书签。
1.2 由金属有机化合物合成环戊二烯衍生物研究进展	错误! 未定义书签。
1.3 参考文献	错误! 未定义书签。
第二章 “钺苯”中间体及其异构体的反应性研究	错误! 未定义书签。
2.1 前言	错误! 未定义书签。
2.2 反应路线	错误! 未定义书签。
2.3 结果与讨论	错误! 未定义书签。
2.3.1 钺苯中间体反应性的研究	错误! 未定义书签。
2.3.2 配合物 $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{COCHCH}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的反应性研究	错误! 未定义书签。
2.4 实验部分	错误! 未定义书签。
2.5 本章小结	错误! 未定义书签。
2.6 参考文献	错误! 未定义书签。
第三章 以“钉苯”为原料合成有机共轭体系	错误! 未定义书签。
3.1 前言	错误! 未定义书签。
3.2 反应路线	错误! 未定义书签。
3.3 结果与讨论	错误! 未定义书签。
3.3.1 环戊二烯衍生物的合成与表征	错误! 未定义书签。
3.3.2 高抗氧化性二醛化合物的合成与表征	错误! 未定义书签。
3.4 实验部分	错误! 未定义书签。
3.5 本章小结	错误! 未定义书签。
3.6 参考文献	错误! 未定义书签。
第四章 离子液体在“金属苯”合成中的应用	错误! 未定义书签。
4.1 前言	错误! 未定义书签。
4.2 实验部分	错误! 未定义书签。
4.2.1 试剂及仪器	错误! 未定义书签。
4.2.2 “钉苯”的合成	错误! 未定义书签。
4.3 结果与讨论	错误! 未定义书签。
4.4 本章小结	错误! 未定义书签。
4.5 参考文献	错误! 未定义书签。
第五章 结论	错误! 未定义书签。

误！未定义书签。

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	错误! 未定义书签。
Abstract in English	错误! 未定义书签。错误! 未定义书签。
Chapter 1 Introduction	错误! 未定义书签。
1.1 Research and Progress of Metallabenzenes	错误! 未定义书签。
1.1.1 Brief Introduction of Metallabenzenes.....	错误! 未定义书签。
1.1.2 Reactivity of Metallabenzenes.....	错误! 未定义书签。
1.2 Research and Progress of Synthesis of Cyclopentadiene Derivatives Based on the Reaction of Organometallic Compounds	错误! 未定义书签。
1.3 References	错误! 未定义书签。
Chapter 2 Reactivity of the intermediate of Osmabenzene and its Isomer	错误! 未定义书签。
2.1 Introduction	错误! 未定义书签。
2.2 Route of Reaction	错误! 未定义书签。
2.3 Results and Discussion	错误! 未定义书签。
2.3.1 Reaction of the intermediate of Osmabenzene.....	错误! 未定义书签。
2.3.2 Reaction of $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{COCHCH}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	错误! 未定义书签。
2.4 Experiment	错误! 未定义书签。
2.5 Conclusions	错误! 未定义书签。
2.6 References	错误! 未定义书签。
Chapter 3 Synthesis of the Organic Conjugated Compounds Basing on Ruthenabenzens	错误! 未定义书签。
3.1 Introduction	错误! 未定义书签。
3.2 Route of Reaction	错误! 未定义书签。
3.3 Results and Discussion	错误! 未定义书签。
3.3.1 Synthesis and Characterization of Cyclopentadiene Derivatives.....	错误! 未定义书签。
3.3.2 Synthesis and Characterization of Glutaraldehyde with Notable Anti-Oxidated Ability.....	错误! 未定义书签。
3.4 Experiment	错误! 未定义书签。
3.5 Conclusions	错误! 未定义书签。
3.6 References	错误! 未定义书签。
Chapter 4 Synthesis of Metallabenzens in the Presence of Ionic Liquids	错误! 未定义书签。

4. 1 Introduction	错误！未定义书签。
4. 2 Experiment	错误！未定义书签。
4. 2. 1 Reagents and Apparatus	错误！未定义书签。
4. 2. 2 Synthesis of Ruthenabenzene	错误！未定义书签。
4. 3 Results and Discussion	错误！未定义书签。
4. 4 Conclusions	错误！未定义书签。
4. 5 References	错误！未定义书签。
Chapter 5 Conclusion	错误！未定义书签。
Acknowledgement	错误！未定义书签。

摘 要

“金属苯”是一种金属杂六元环式配合物，其结构与苯类似，是苯环中的一个 CH 基团被含配体的过渡金属片段取代而成。自 1982 年首例“金属苯”问世以来，“金属苯”化学取得了快速的发展，在其合成方法上也取得了不断突破，其中包括本课题组的新型“5+1”关环法。本文围绕由这一新方法合成出的“钺苯”、“钒苯”及其相关产物进行以下三个方面研究工作：

(1) 生成“钺苯”的中间体的反应性研究：合成了几种结构新颖的钺配合物，通过 X-射线单晶衍射和核磁共振等手段对产物进行了系统的表征。从生成“钺苯”的中间体与 1, 10-菲啰啉的反应产物中，分离得到以末端 η^2 配位的钺的联烯配合物，该化合物具有良好的空气、溶剂和热稳定性；从生成“钺苯”的中间体与 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ 的反应产物中，分离得到奇特的具有双五元杂并环结构的钺配合物。

(2) “钒苯”开环反应及其用于特殊有机物合成的研究：以“钒苯”为原料，经路易斯酸催化的醛插入反应，合成并分离得到 3 种以环戊二烯负离子为主体的多取代有机共轭化合物，产物均经过 X-射线单晶衍射和核磁共振等的系统表征。值得一提的是：这些化合物均具有很高的热稳定性（环戊二烯负离子通常不稳定，一般仅作为过渡金属的配体）。以“钒苯”为原料，还合成了含季磷基团的戊二醛，同样对其结构进行了系统表征，并且通过化学氧化和电化学氧化方法证实其具有卓越的抗氧化性。

(3) 以离子液体为介质，从无机盐“一锅法”合成“钒苯”：将离子液体用于“一锅法”合成“钒苯”的实验中，大大的提高了反应产率。考察了几种不同的离子液体对“一锅法”合成“钒苯”反应的影响，核磁管中的原位跟踪实验表明：在使用离子液体 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 或 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 时，反应速度快且“钒苯”产物很单一。

关键词：金属苯；环戊二烯负离子；离子液体；金属有机化学

Abstract

Metallabenzenes are six-membered metallacycles analogous to benzene, in which one CH group has been replaced with an isolobal transition-metal fragment within a benzenoid ring. Since the first isolation of a metallabenzene was reported in 1982, rapid progress has been made in the chemistry of transition metal containing metallabenzenes. Furthermore, the synthetic methods have been developed including the “5+1 cyclization” by our group. In this work, the studies of the osmabenzenes, ruthenabenzenes and related compounds which are synthesized by “5+1 cyclization” are briefly described below:

(1) The reactivity of the intermediate of osmabenzene: Several novel osmium complexes have been synthesized, and characterized by NMR spectroscopy as well as X-ray diffraction study. An osmacyclic complex containing an η^2 -allene ligand has been isolated in the reaction of the key intermediate $\text{OsCl}_2(\text{CH}=\text{C}(\text{PPh}_3)-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})(\text{PPh}_3)_2$ with 1,10-phenanthroline. The complex has good thermal stability, and is air-stable either in the solid state or in the solution. Treatment of the intermediate of osmabenzene with sodium dicyanoamide produced osmium complex containing two tethered five-membered rings in the central structure.

(2) The synthesis of some novel organic compounds based on ring-opening reaction of ruthenabenzene: three stable aromatic organic compounds with different substituents have been synthesized and isolated from the reactions of ruthenabenzene with aldehyde in the presence of Lewis acids. The three compounds have also been characterized by NMR spectroscopy and X-ray diffraction. It is worth to mention that the three compounds have remarkable thermal stability (Usually, Cp^- ions are unstable and can only be stabilized through coordinating to transition metal centre). In addition, a glutaraldehyde substituted by the phosphonium groups has been prepared from the reaction of ruthenabenzene and has been fully characterized. The notable anti-oxidation ability of the glutaraldehyde has been confirmed by chemical and electrochemical oxidation experiments.

(3) Synthesis of ruthenabenzenes by the method of one pot reaction in presence

of ionic liquid: When the ionic liquid is used as reaction media in the synthesis of ruthenabenzene, the yield can be increased evidently. Additionally, the effect of several different ionic liquids in the one pot reaction have been studied. As showed by *in situ* NMR, the reactions in the presence of [Bmim]BF₄ and [Bmim]PF₆ are not air-sensitive and have no other side products.

Key words: metallabenzenes; Cp⁻ ions; ionic liquid; organometallic chemistry.

第一章 绪论

1.1 “金属苯”研究进展

1.1.1 “金属苯”简介

1865年, Kekulé^[1-2]引入了“芳香性”这一术语来描述苯的独特性能。一个多世纪以来, 芳香化学一直是化学家经久不衰的研究课题。已有一大族含苯环的化合物被证实具有“芳香性”(包括高的热力学稳定性、低的化学反应性、 π 电子离域、以及抗磁环电流等特性), 甚至在其苯环上的一个CH基团被等电子杂原子(N, P, As, O⁺, S⁺)取代之后所生成的稳定杂环化合物(杂苯), 仍然保留着芳香性^[3-7]。

过渡金属的特点之一是能以配位的形式稳定一些寿命较短的活泼中间体。过渡金属-碳多重键化合物已有很多实例, 如图1-1所示的卡宾配合物和卡拜配合物。一种特别有趣的环卡宾配合物的例子是“金属苯”, “金属苯”是一种金属杂六元环式配合物, 其结构与苯类似, 是苯环中的一个CH基团被含配体的过渡金属片段取代而成^[8-10]。与传统的含杂原子芳香化合物(如吡啶)不同的是, “金属苯”中过渡金属的d轨道参与形成 π 键, 而金属的p轨道与配体形成 σ 键。1979年, Thorn和Hoffmann^[11]将Hückel规则应用到“金属苯”的理论计算中, “金属苯”中六元环的4个电子来自于五碳骨架的p轨道, 而另外2个电子来自于金属中已饱和的 d_{xz} 轨道, 因此, “金属苯”符合Hückel的“芳香性”定义。

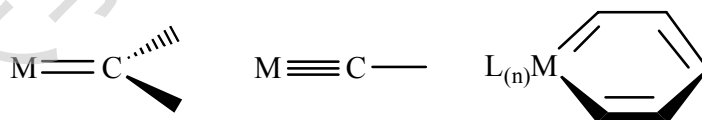


图 1-1 一些已知含金属-碳多重键化合物

从结构上, 可以通过分析化合物的键长以及环的共平面性来确定该化合物是否具有芳香性^[12]。在芳香环中, 键长通常介于单键和双键之间(键长趋于平均化), 对于目前报道的大多数已进行结构表征的“金属苯”而言, 这一性质是适用的。然而, 由于含配体的金属团较大, 通常会使六元环扭曲变形。另外, 还可以通过一些特征反应如亲电芳香取代反应(EAS)来证明化合物的芳香性。但因金属中心具有反应活性, 在“金属苯”中很少观测到EAS反应的进行^[8,13]。芳香化合物的另外一个特征反应是能与过渡金属形成芳烃络合物。对于“金属

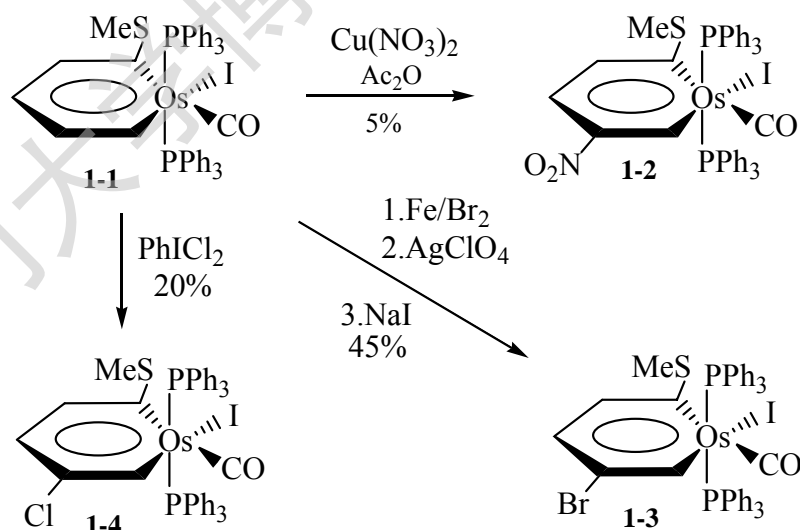
苯”，这些络合物很容易生成，并且通常能够用于稳定一些只能短暂存在的金属环^[8,14,15]。

自 1982 年 Roper 等^[16]成功分离并表征了首例稳定的“金属苯”以来，多类金属杂芳香化合物相继见报道，而且具有新型金属芳香结构（金属苯炔，金属萘）的配合物以及合成“金属苯”的新方法也不断涌现。

1.1.2 “金属苯”反应性研究

“金属苯”的合成与表征是“金属苯”化学的重要组成部分，而其独特的结构以及化学反应性也引起广泛的关注。虽然“金属苯”的结构性质与“芳香性”的描述一致，但是关于这些化合物的化学反应性研究较少，因为大多数的“金属苯”易于发生一些传统芳香性分子所不能发生的反应^[8,14]。

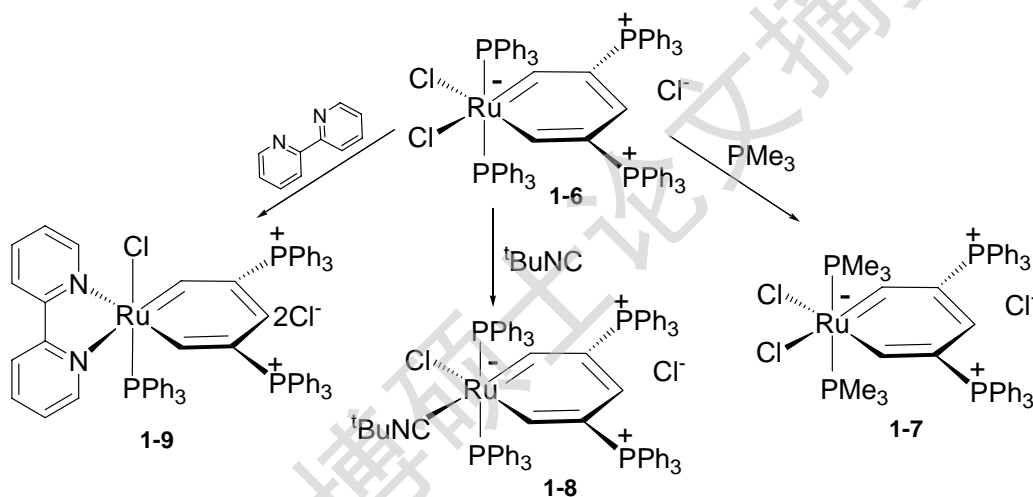
2000 年，Wright 等^[13]首次报道了“钷苯”的亲电芳香取代反应（反应式 1-1）。化合物 **1-1** 与硝酸铜的乙酸酐溶液发生反应，得到硝基化衍生物 **1-2**，分析所得到的紫色晶体可以发现，硝基处于硫醚的对位。而向化合物 **1-1** 的溶液中加入铁粉和溴，可以得到在硫醚对位溴代的“钷苯”**1-3**。化合物 **1-1** 与 PhICl_2 反应生成相应的氯化产物 **1-4**。虽然通过硫醚的导向作用确定了亲电取代反应发生的位置，但是还不清楚金属基团是否同时具有导向作用。



反应式 1-1 “钷苯”的亲电芳香取代反应

2004 年，由本课题组报道了第二种合成稳定“钷苯”的方法^[17]，将 $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 和 $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ 反应，分离得到“钷苯”**1-5**。继而，利用与合成“钷苯”**1-5** 类似的方法合成出首例稳定的“钷苯”**1-6**^[18]，证明了 4d

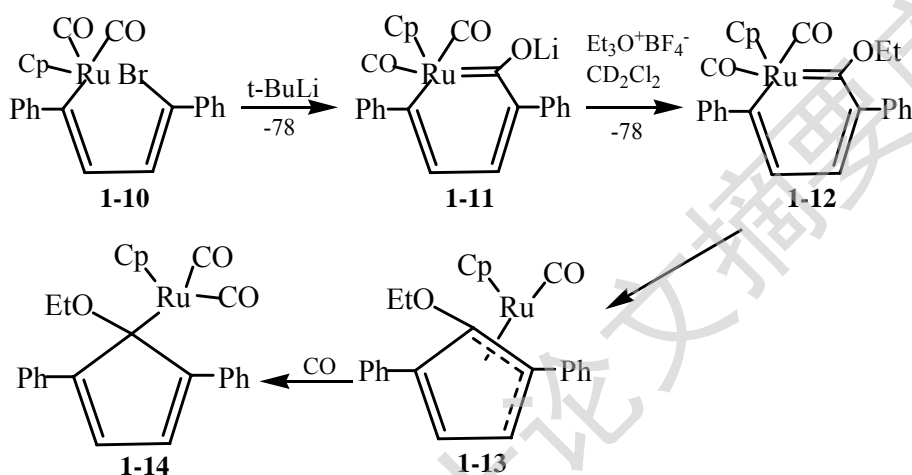
金属无法生成可分离表征的非配位型“金属苯”的说法是错误的。同时，还对这两种化合物的化学反应性进行了系统研究，发现其参与的化学反应发生的位置在金属片段上，而不是碳骨架，原因可能是由于两个三苯基膦配体的庞大的空间位阻，而使碳骨架上没有足够的空间发生化学反应。以“钌苯” **1-6** 为例，通过衍生化得到了另外 3 种“钌苯”衍生物(反应式 1-2)，与 PMe_3 反应，取代了与金属上的三苯基膦，得到 **1-7**。还可以改变配体的种类，如 **1-6** 与 $^t\text{BuNC}$ 反应，得到 **1-8**，其中，一个氯原子被异腈置换。**1-6** 与 2, 2'-联吡啶反应得到化合物 **1-9**。



反应式 1-2 “钌苯”的配体取代反应

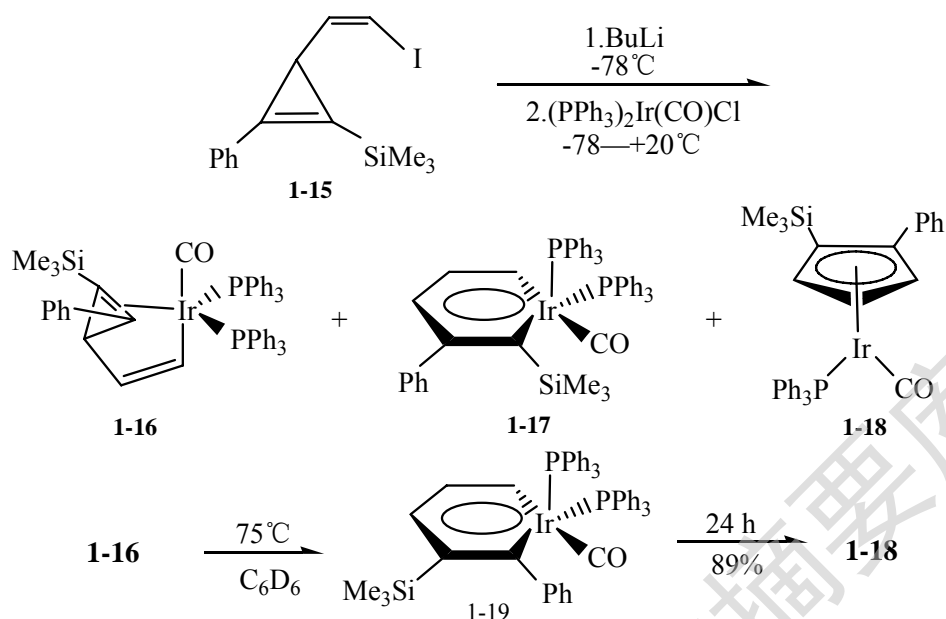
由此可见，“金属苯”的反应类型与传统的芳香化合物并不相同，传统的芳香化合物通常具有良好的稳定性和在一般条件下的低反应活性。但是“金属苯”却能够发生一些特殊的反应。例如，可以与亲二烯体发生环加成反应，然后再经过重排反应形成环戊二烯络合物^[8,14,19-22]。另外，“金属苯”常常会发生一种生成环戊二烯基(Cp)络合物的反应^[22]，例如 Jones 和 Allison 通过核磁监测到了“钌苯”(3, 5- Ph_2 -2-OEt- $\text{C}_5\text{H}_2\text{Ru}$)(CO)-(η^5 -Cp)在 -30°C 转化为相关的 Cp_2Ru 化合物^[23]，在合成分离“铱苯”^[17,24,25]和“铂苯”^[26]的相关反应体系中同样可以得到类似的化合物 CpIr 和 CpPt ，在稳定的“铱苯”^[13,16,27]，甚至是“铱苯炔”^[28,29,30]等的合成中同样存在这类反应。

1995年, Jones和Allison等^[23]利用原位NMR监测如反应式1-3所示反应过程, 观察到了“钌苯”**1-12**的形成。**1-12**在-50℃时能够稳定存在, 但当温度上升到-30℃时, **1-12**经过重排反应生成 π -烯丙基络合物**1-13**。**1-13**在0℃可以稳定存在, 但一段时间后会慢慢分解为某种未知化合物。而在通入一氧化碳时, **1-13**会转变成 σ 配合物**1-14**, 该化合物是足够稳定的, 得到了全面的表征。



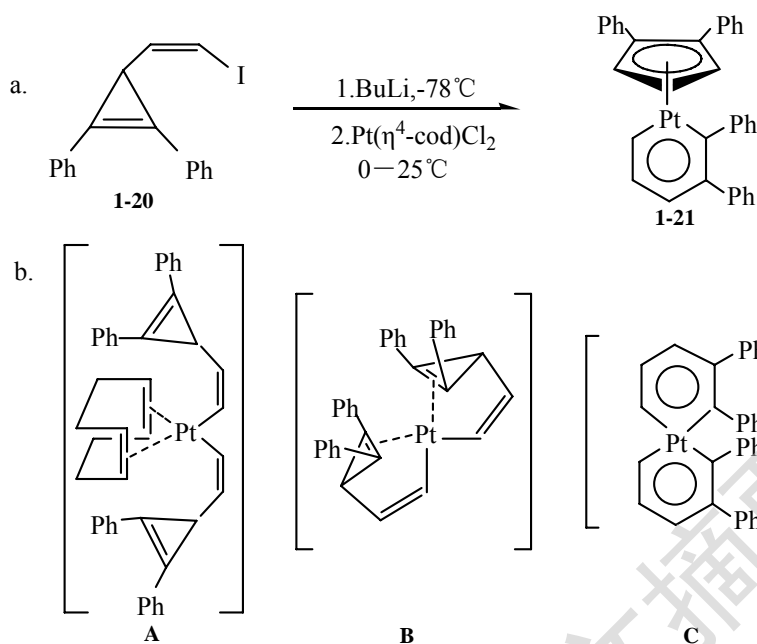
反应式 1-3 首例非配位型“钌苯”的合成及其重排反应

Haley 小组^[31-35]报道了由亲核性试剂碘代乙烯基环丙烯为有机源合成一系列“铱苯”的方法。在成功分离表征“铱苯”的同时, 也分离出反应的副产物 η^5 -Cp-Ir 的络合物^[33] (如反应式 1-4)。在-78℃下, 将碘代乙烯基环丙烯与丁基锂和 $(PPh_3)_2Ir(CO)Cl$ 分步反应, 然后将温度升至室温反应 3 小时, 生成不稳定的金属苯 **1-17**, 以及两种副产物 **1-16** 和 **1-18**。将 **1-17** 和 **1-18** 的混合液在 0℃ 下放置一周, 由核磁监控可以看到 **1-17** 的特征信号会逐渐消失。在化合物 **1-17** 中, 由于三甲基硅基团与金属铱片段非常接近, 在空间上破坏了 **1-17** 的稳定性, 所以当金属铱片段上的一个三苯基膦基团离去的时候, 就很容易发生碳卡宾迁移插入反应^[36-39], 生成化合物 **1-18**。化合物 **1-16** 在氘代苯中加热至 75℃ 会异构为另一种“铱苯”异构体 **1-19**, 尽管 **1-19** 的稳定性高于 **1-17**, 但是也会随着温度的升高而发生碳卡宾迁移插入反应生成 **1-18**。**1-17** 与 **1-19** 可以重排生成 **1-18** 的反应是未能预料的, 在之前其它种类的“铱苯”合成研究中并未观测到类似的重排反应的发生^[8,14,31,40]。



反应式 1-4 由碘代乙烯基环丙烯合成“铱苯”

最新归入稳定“金属苯”一族的是“铂苯”^[26,41,42]。Haley 小组^[26]报道了与制备“铱苯”相似的方法，通过碘代乙烯基环丙烯 **1-20** 与 $\text{Pt}(\eta^4\text{-cod})\text{Cl}_2$ 加合成“铂苯” **1-21**（反应式 1-5）。**1-21** 是已报道的首例“铂苯”，同时还显示出碘代乙烯基环丙烯在合成“金属苯”中的广泛用途，这是第一种能够制备多种稳定“金属苯”的方法^[43]。与 Pt^{II} 卡宾化合物^[44-46]的 $\text{Pt}-\text{C}$ 键长相比较，**1-21** 环中的两个 $\text{Pt}-\text{C}$ 键长相近（ 1.929\AA ， 1.959\AA ），金属杂环中的 $\text{C}-\text{C}$ 键长也是介于 $\text{C}-\text{C}$ 单双键之间（平均 1.382\AA ）。三个 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 键角约为 124° ，而 $\text{C}-\text{Pt}-\text{C}$ 接近于 90° ， $\text{Pt}-\text{C}-\text{C}$ 约为 130° 。 $\text{Pt}-\text{C}_{\text{Cp}}$ 间的距离为 $2.30\pm 0.05\text{\AA}$ ，说明 1, 2-二苯基环戊二烯基配体与 Pt 为 η^5 配位^[47-52]。另外，**1-21** 的核磁数据也与其它已经报道的“金属苯”^[8]相当，这也说明了化合物具有芳香性。



反应式 1-5 首例“铂苯”的合成及其合成过程中可能的中间体结构

部分“金属苯”会转化成环戊二烯基配合物，其原因尚不清楚，形成环戊二烯基要经过一个与金属相联的两个碳的偶联过程。尽管“金属苯”具有芳香特性，但是仍可以看作存在乙烯基卡宾的有机片段，这些化合物的环加成反应和亲电芳香取代反应反映了它们具有双重特性，而形成环戊二烯基配合物的反应也许是另一种特性。Martin 和 Van der Boom 通过理论计算^[25]认为，对于不同的“金属苯”，尽管所含过渡金属和配体的种类不同，但都可以通过卡宾的迁移插入生成环戊二烯基配合物。他们认为“钯苯”和“铑苯”会优先生成环戊二烯基配合物。某些“金属苯”是热稳定的，而环戊二烯基配合物通常是热力学优先生成的产物，但是可以通过选择适当的配体来促使热力学平衡向对生成“金属苯”有利的方向移动。

1.2 由金属有机化合物合成环戊二烯衍生物研究进展

环戊二烯基配体在金属有机化学的发展中起到了非常重要的作用，对含有这类配体的金属有机物的研究一直以来吸引着广泛关注^[53,54]。芳香化或者烷基化的环戊二烯基增加了金属有机化合物的稳定性，能够显著影响所含配体的几何构型^[53,55,56]，同时也能够增强不对称催化剂的立体选择性^[57]。

一方面，典型的路易斯酸如 AlCl₃, BF₃, TiCl₄, SnCl₄ 等广泛的用于有机

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库